

09.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年11月 7日

出願番号
Application Number: 特願2003-379003

[ST. 10/C]: [JP2003-379003]

RECD 04 JAN 2005

WIPO PCT

出願人
Applicant(s): 東芝電池株式会社

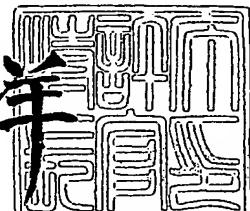
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

八 月

洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 PTB0149
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 4/06
【発明者】
【住所又は居所】 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社
【氏名】 小林 一成
【特許出願人】
【識別番号】 000003539
【氏名又は名称】 東芝電池株式会社
【代理人】
【識別番号】 100088487
【弁理士】
【氏名又は名称】 松山 允之
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 087469
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9911905

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

実質的に鉛を含有しない亜鉛を主成分とする電池用負極活物質であって、ニッケル 2.9 p p m, コバルト 0.40 p p m, 銅 0.86 p p m の濃度で含有する電池用電解液に、面積が 10 c m² である前記電池用負極活物質を、45 ℃で 66 時間の間、恒温水槽内に静置した後の腐食減量が 3.8 m g 以下であることを特徴とする電池用負極活物質材料。

【請求項 2】

前記電池用負極活物質が、濃度 99.99 % 以上の亜鉛であることを特徴とする請求項 1 に記載の電池用負極活物質材料。

【請求項 3】

前記電池用負極活物質が、亜鉛を主成分とし、これにビスマスを 0.01 質量 % 以上 0.7 質量 % 以下の割合で添加配合したものであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の電池用負極活物質材料。

【請求項 4】

前記電池用負極活物質が、亜鉛を主成分とし、これにビスマスを 0.01 質量 % 以上 0.7 質量 % 以下、マグネシウムを 0.0003 質量 % 以上 0.003 質量 % 以下、及びジルコニウム、ストロンチウム、バリウム、インジウム、アルミニウムから選ばれた少なくとも 1 種の元素を 0.001 質量 % 以上 0.05 質量 % 以下添加配合したものであることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の電池用負極活物質材料。

【請求項 5】

実質的に鉛を含有しない亜鉛を主成分とする電池用負極活物質であって、ニッケル 2.9 p p m, コバルト 0.40 p p m, 銅 0.86 p p m の濃度で含有する電池用電解液に、面積が 10 c m² である前記電池用負極活物質を、45 ℃で 66 時間の間、恒温水槽内に静置した後の腐食減量が 3.8 m g 以下である亜鉛を負極活物質として用いたことを特徴とするマンガン乾電池。

【請求項 6】

前記電池用負極活物質が、濃度 99.99 % 以上の亜鉛であることを特徴とする請求項 5 に記載のマンガン乾電池。

【請求項 7】

前記電池用負極活物質が、亜鉛を主成分とし、これに 0.01 % 質量 % 以上 0.7 質量 % 以下のビスマスを添加配合したことを特徴とする請求項 5 または請求項 6 に記載のマンガン乾電池。

【請求項 8】

前記電池用負極活物質が、亜鉛を主成分とし、これにビスマスを 0.01 質量 % 以上 0.7 質量 % 以下、マグネシウムを 0.0003 質量 % 以上 0.003 質量 % 以下、及びジルコニウム、ストロンチウム、バリウム、インジウム、アルミニウムから選ばれた少なくとも 1 種の元素を 0.001 質量 % 以上 0.05 質量 % 以下添加配合したものであることを特徴とする請求項 5 ないし請求項 7 のいずれかに記載の電池用負極活物質。

【請求項 9】

亜鉛にビスマスを添加した負極活物質材料板材を、120 ℃ないし 210 ℃ の温度で加工した負極容器を使用したことを特徴とするマンガン乾電池の製造方法。

【請求項 10】

亜鉛を主成分とし、これに 0.01 % 質量 % 以上 0.7 質量 % 以下のビスマス、0.003 質量 % 以上 0.003 質量 % 以下のマグネシウム、及び 0.001 質量 % から 0.05 質量 % のジルコニウム、ストロンチウム、バリウム、インジウム、及びアルミニウムの内の少なくとも 1 種が添加された負極作用物質材料板材を 100 ℃ないし 250 ℃ の温度で加工した負極容器を使用したことを特徴とするマンガン乾電池の製造方法。

特願2003-379003

ページ： 2/E

出証特2004-3115174

【書類名】明細書

【発明の名称】電池用負極活物質材料、マンガン乾電池、及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は負極活物質材料である亜鉛に鉛を添加・使用せず、従来に比べて低公害である電池用負極活物質材料、マンガン乾電池及びその製造方法を提供するものである。

【背景技術】

【0002】

従来の電池の負極活物質材料である亜鉛には、電池電解液に対して耐蝕性を付与させる目的で鉛が添加・使用されているのが一般的である。特に酸性系電解液を利用した電池、たとえばマンガン乾電池においては負極亜鉛に対して0.15～0.50質量%の鉛が添加されている。さらに円筒形マンガン乾電池においては負極亜鉛材料を板状から円筒形に押し出し加工して製造されるのが一般的であり、加工性を付与させる目的で鉛が添加・利用されている。つまり、負極亜鉛材料に添加されている鉛は耐蝕性および加工性を付与している。しかしながら、鉛は環境汚染物質の一つであり、鉛を添加しない負極亜鉛材料の提供が望まれており、開発が進められている。

【0003】

従来から、鉛を添加しない負極亜鉛活物質材料に耐蝕性と加工性の付与をポイントとして技術開発がされているが、その両方を十分に満足するには至っておらず未だ電池は提供されていない。例えば、従来から耐蝕性試験・評価においてはマンガン電池用電解液に負極亜鉛板を浸した後の重量減による腐食試験が実施されている。材料の評価方法としては妥当であるが実際の電池を考慮した場合には電池の長期貯蔵時における正極合剤（二酸化マンガンと電解液と導電剤）からの溶出する不純物については考慮されていなかった問題があり実用化に至っていない。また加工性については材料硬度や加工後の変形・凹みについての評価が多くミクロ的に発生した材料欠陥を見出すに至っていなかった。

【0004】

従来、鉛のような有害物質に着目し、鉛に代わる材料を開発した例として、亜鉛にインジウム及びアルミニウムとガリウムの少なくともいずれか一方を添加した合金を負極缶として使用することが知られている（特許文献1参照。）。この技術は、負極亜鉛材料の結晶粒径と耐蝕性に着目して成されたものであり。耐蝕性についてはインジウムの最大添加で 0.82 mg/cm^2 と鉛添加亜鉛材料と同等の材料が得られているが、耐蝕性に使用した試験液には不可避的な不純物、Ni, Co, Cuが含まれるもの、実際に電池を長期間貯蔵した状態や長期の間欠放電における放電休止時に正極合剤から溶出する不純物の想定がされてないことから、実用電池向けの負極材料として、十分なものと判断することは困難であった。

【0005】

また、正極活物質である二酸化マンガンに含有されるニッケル、コバルト及び銅の含有量を制限し、かつ、亜鉛からなる負極活物質材料に、ピスマスを添加して、腐食防止を行うことも知られている（特許文献2参照。）。しかしながら、この技術によれば、負極材料のミクロ構造に関し何らの考慮を払うことなく検討された結果、負極亜鉛缶の加工過程で結晶間に生じるクラックを制御することができないといった問題があり、結果として十分な電池の長期品質信頼性を維持するには至らないといった問題があった。この原因としては、クラックが発生する部位において、正極合剤から溶出する不純物による腐食進行を十分に抑制することができず、品質の安定を図れなくなることが考えられる。

【特許文献1】特開平6-196156号公報

【特許文献2】特開平7-45272号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者は、マンガン乾電池における上記問題を解決すべく検討した結果なされたもので、従来に比べ加工性及び耐腐食性の改善された信頼性の高い実用的な負極活物質材料およびマンガン乾電池を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

第1の本発明は、実質的に鉛を含有しない亜鉛を主成分とする電池用負極活物質であつて、ニッケル2.9 ppm, コバルト0.40 ppm, 銅0.86 ppmの濃度で含有する電池用電解液に、面積が10 cm²である前記電池用負極活物質を、45℃で66時間の間、恒温水槽内に静置した後の腐食減量が3.8 mg以下であることを特徴とする電池用負極活物質材料である。

【0008】

前記電池用負極活物質が、濃度99.99%以上の亜鉛であることが好ましく、この電池用負極活物質は、亜鉛を主成分とし、これにビスマスを0.01質量%以上0.7質量%以下の割合で添加配合したものであってもよく、また、前記電池用負極活物質は、亜鉛を主成分とし、これにビスマスを0.01質量%以上0.7質量%以下、マグネシウムを0.0003質量%以上0.003質量%以下、及びジルコニウム、ストロンチウム、バリウム、インジウム、アルミニウムから選ばれた少なくとも1種の元素を0.001質量%以上0.05質量%以下添加配合したものであってもよい。

【0009】

第2の本発明は、実質的に鉛を含有しない亜鉛を主成分とする電池用負極活物質であつて、ニッケル2.9 ppm, コバルト0.40 ppm, 銅0.86 ppmの濃度で含有する電池用電解液に、面積が10 cm²である前記電池用負極活物質を、45℃で66時間の間、恒温水槽内に静置した後の腐食減量が3.8 mg以下である亜鉛を負極活物質として用いたことを特徴とするマンガン乾電池である。

【0010】

前記第2の本発明において、前記電池用負極活物質が、濃度99.99%以上の亜鉛であることが好ましく、さらに、亜鉛を主成分とし、これに0.01%質量%以上0.7質量%以下のビスマスを添加配合したことが好ましい。また、前記電池用負極活物質が、亜鉛を主成分とし、これにビスマスを0.01質量%以上0.7質量%以下、マグネシウムを0.0003質量%以上0.003質量%以下、及びジルコニウム、ストロンチウム、バリウム、インジウム、アルミニウムから選ばれた少なくとも1種の元素を0.001質量%以上0.05質量%以下添加配合したものであることがさらに好ましい。

【0011】

第3の本発明は、亜鉛にビスマスを添加した負極活物質材料板材を、120℃ないし210℃の温度で加工した負極容器を使用したことを特徴とするマンガン乾電池の製造方法である。

【0012】

第4の本発明は、亜鉛を主成分とし、これに0.01%質量%以上0.7質量%以下のビスマス、0.0003質量%以上0.003質量%以下のマグネシウム、及び0.001質量%から0.05質量%のジルコニウム、ストロンチウム、バリウム、インジウム、及びアルミニウムの内の少なくとも1種が添加された負極作用物質材料板材を100℃ないし250℃の温度で加工した負極容器を使用したことを特徴とするマンガン乾電池の製造方法である。

【発明の効果】**【0013】**

本発明によって鉛を添加せずに加工性及び耐腐食性を改善した電池用負極亜鉛材料を実現することができ、従来よりも低公害の電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下本発明を実施の形態について、さらに詳細に説明する。

マンガン乾電池は、亜鉛を主要成分とする負極活物質材料と、二酸化マンガンを主要成分とする正極活物質材料と、塩化アンモニウム及び塩化亜鉛を主成分とする電解液を発電要素とする電池であり、マンガン乾電池の概略断面図である図1に示すような構造を備えている。図中、符号1は負極亜鉛缶、2はセパレータ、3は正極合剤、4は集電用炭素棒、5は封口体、6は正極端子板、7は負極端子板、8は絶縁チューブ、9は外装缶である。また炭素棒4周辺と封口体5の接面にアスファルト系シール剤を塗布し、圧入された炭素棒4と封口体5の隙間からの酸素の侵入を遮断する構造となっている。

【0015】

(正極)

本実施の形態において用いるマンガン乾電池の正極は、二酸化マンガンを主成分とする正極活物質に、導電性改良材として、炭素系物質、及び電解液を添加して作成することができる。二酸化マンガンとしては、天然に算出する二酸化マンガン、化学的に合成した二酸化マンガン、及び電解により合成した電解二酸化マンガンなどを用いることができる。本発明においては、市販されているマンガン乾電池用二酸化マンガンであれば、いずれも採用することができる。

また、炭素系物質としては、カーボンブラック、グラファイトなど、通常電池の導電材料として用いられているものを採用することができる。

また、電解液としては、電池用電解液として知られているものを採用することができるが、後述のマンガン乾電池の電解液と同じものを用いることが好ましい。

【0016】

(負極)

マンガン乾電池の負極は、亜鉛を負極活物質の主成分とするものであり、これを缶状に成形して負極缶として用いる。

【0017】

この亜鉛缶を形成する際に、亜鉛材料として延性（深絞り性）の劣る材料を用いた場合、この成形によって負極缶に大きなクラックが発生し、電池用缶としては使用できない。従来、これを回避するために、亜鉛に鉛を添加していたが、本発明においては、この鉛を使用せず、加工条件を適切に設定することによってクラックの発生を抑止しながら亜鉛缶をプレス成形できるようにしたものである。また、亜鉛材料は、電池用電解液によって腐食しやすい性質を、鉛を添加して改良していたものを、本発明は、この鉛に代わる材料として、ビスマス等の元素を用いることにより、腐食性を改善したものである。

また、この亜鉛材料として、電解液によって腐食する材料は不適切で使用に耐えないことから、その腐食に対する耐性を評価することが重要であり、特に実使用に近い条件で評価を行うことによって現実的な電池実現することが可能となる。本発明においては、電解液に特定の物質を添加した電解液を用いることによって、亜鉛缶の腐食性を実使用に近い条件で評価することを可能としたものである。

【0018】

本発明においては、この負極活物質として亜鉛を主要成分とし、これにビスマスを添加した材料を、負極活物質として用いることを特徴としている。添加するビスマスの量は、0.01質量%以上で0.7質量%以下の範囲が好ましい。添加ビスマスの量が、0.01質量%を下回った場合、耐食性の点で不都合であり、一方、ビスマスの量が上記範囲を上回った場合、添加量に比して効果が得られなくなり、材料原価の上昇を招く点で好ましくない。

【0019】

添加ビスマスの好ましい量は、正極合剤中に配合される正極活物質である二酸化マンガンの種類によって異なる。二酸化マンガンに不純物を多く含む天然二酸化マンガンを使用

した場合には、ビスマスの添加量は亜鉛に対して0.10質量%以上必要であり、二酸化マンガンに不純物の極めて少ない電解二酸化マンガンを使用した場合には0.01質量%以上で何ら問題はなかった。

さらに、0.7質量%を超えて添加しても添加量に見合うだけの効果の改善が見られず不経済である。

【0020】

本実施の形態においては、亜鉛に添加する元素として、上記ビスマス以外に、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム、インジウム、ジルコニウム、アルミニウムから選ばれる中で1種類または2種類以上を併用添加することもできる。特にマグネシウムまたはジルコニウム添加は、負極亜鉛の加工性を改善することができ、好ましい。

これらの成分の添加量は、マグネシウムが0.0003質量%以上、0.003質量%以下の範囲が好ましい。マグネシウムの添加量が上記範囲を下回った場合、従来材料と同じ材料硬度を出すという面で不都合であり、一方、マグネシウムの添加量が上記範囲を上回った場合、材料硬度が硬くなり過ぎ、加工時の衝撃に対して脆くなる点で不都合である。

また、バリウム、ストロンチウム、インジウム、ジルコニウム、及びアルミニウムの添加量は、0.001質量%以上、0.05質量%以下の範囲が好ましい。これらの成分の添加量が上記範囲を下回った場合、製缶加工時の温度を従来範囲である210℃より高くすると割れやクラックが生じる点で不都合であり、一方、これらの成分の添加量が上記範囲を上回った場合、耐腐食性を悪くする点で不都合である。

【0021】

また、インジウムを0.1質量%添加した場合には従来方法の腐食試験では鉛添加負極材料に相当する耐食性を示すが、本実施の形態による不純物を外部標準添加した実用的な方法を用いた腐食試験では、鉛添加負極材料の約5倍(21mg/10cm²)の腐食量であった。この結果、インジウムを0.1質量%添加した電池は実用的上において問題があり、実際の電池評価においては放電、休止を繰り返した場合、電池寿命が短く実用的でなかった。

【0022】

前記負極活物質材料の平均結晶粒径は、20μm以下であることが好ましい。平均結晶粒径が上記範囲を上回った場合、不純物を含有する電解液に対する耐腐食性が低下し、腐食減量が増加することになる。

【0023】

(負極の製造方法)

【0024】

上記本発明を適用することができる電池として、円筒状電池の例を示したが、本発明はこの構造に制限されることなく、負極活物質材料は、板状、円筒型、あるいは有底円筒型とすることもできる。

有底円筒型に利用する場合には板状の材料を押し出し成形による加工が一般的であり、押し出し成形時の材料表面の温度管理が重要となることが本発明の特徴の1つでもある。押し出し成形時の材料表面温度が210℃を超えると、材料に割れやクラックが生じる場合があり、120℃より低い温度範囲で加工した場合には、製缶後の缶寸法ばらつきが大きくなるため好ましくなく従来の鉛添加材料を加工する場合(100℃～260℃)よりも狭い温度範囲での管理が必要となる。しかしながら、亜鉛にマグネシウム、及びジルコニウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から選ばれた少なくとも1種を添加した亜鉛負極を用いた場合には、押し出し成形時の加工温度範囲を、従来の鉛含有亜鉛並みまで改善することが可能である。

【0025】

本実施の形態において負極缶の製造は、次のようにして行うことができる。すなわち、亜鉛合金を溶融してインゴットを作成し、これを圧延して厚さ4～8mmの板状体とする。次いで、円盤状、或いは六角板状のようなペレットを打ち抜き、これを丸孔のダイス中

に配置し、円筒形のパンチを急速に圧入することにより、その衝撃力で亜鉛ペレットは、円筒形に形成される。

【0026】

(耐食性試験)

以下、亜鉛負極材料の耐食性試験について説明する。

この試験は、亜鉛負極材料の板状体を切り出し、有底円筒状の電池用缶に加工し、加工された電池用缶から板状体を切り出し、これをニッケル 2.9 ppm, コバルト 0.40 ppm, 銅 0.86 ppm の濃度で含有する電池用電解液に浸漬し、面積が 10 cm² である前記電池負極活物質を、45℃で 66 時間の間、恒温水槽内に静置した後の腐食減量を測定することによって評価する。すなわち、上記腐食試験によって腐食減量が 3.8 mg 以下であるか否かによって使用する亜鉛材料の良否を判定する。

この試験において用いる電池用電解液としては、26 質量% の塩化亜鉛に 1.5 質量% の塩化アンモニウムを純水に溶解したものを用いる。上記添加剤としてのニッケル、コバルト、及び銅は、原子吸光法による元素分析において一般に用いられる標準液を用いるのが適切である。

【0027】

本発明において、電池用電解液中に存在するニッケル、コバルト、銅の量は、概ね 1 年間の常温保存後に天然二酸化マンガンを 100% 用いた正極合剤から電解液への溶出量の加速試験・評価であり、60℃恒温状態で 10 日間電解液中に抽出される不純物量に相当する。このときの天然二酸化マンガンと電解液の比率は約 1 : 2 である。常温による電池を 1 年間保存した場合とは、60℃で 66 時間の腐食試験に相当する。本発明においては、これらの諸条件を考慮した結果、上記腐食試験の条件を決定したものである。

【0028】

(電解液)

マンガン乾電池の電解液としては、塩化アンモニウムあるいは塩化亜鉛の水溶液が用いられる。また、これらは混合して用いてもよい。電解液としては、これらの化合物を純水に溶解して用いる。その濃度は、通常マンガン電池用に利用されている範囲であれば問題なく、一般に 20 ~ 30 質量% の塩化亜鉛溶液に 1.0 ~ 3.0 質量% の塩化アンモニウム溶液の混合液であればよい。この濃度範囲を逸脱した場合には、電池の耐漏液特性の悪化や放電特性の悪化を招くため好ましくない。

【0029】

(セパレータ)

本実施の形態において用いられるセパレータとしては、クラフト紙のようなセパレータ用紙に、電解液を保持させるために、電解液を吸収して膨潤する糊剤を塗布して用いる。糊剤としては、天然澱粉あるいは化工澱粉、グアーガム、または合成糊剤などを用いることができる。マンガン乾電池においてセパレータは、正極と負極間に収められ、正極と負極の直接の接触を隔離するために配置する。

【0030】

(電池の製造方法)

本発明のマンガン乾電池は、例えば次のような方法によって製造することができるが、本発明のマンガン乾電池の製造方法はこれに限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない限り、各種の変形が可能である。

二酸化マンガンを主要成分とする正極活物質、アセチレンブラックのような導電剤を計量し、乾式混合する。これに電解液を噴霧し、湿潤状態として湿式混合し正極合剤粉を形成する。

【0031】

前記本発明の亜鉛合金を 100℃ないし 250℃の温度でプレス加工して有底円筒状の亜鉛缶を作成する。この亜鉛缶内壁に円筒状のセパレータ及び皿状底部絶縁紙を挿入し、その内部に成形した正極合剤を挿入する。この正極合剤上面に、合剤加圧つば紙を載置し、亜鉛缶、セパレータ、及び正極合剤が密着するように加圧する。その後、正極合剤の中

心に正極集電棒となる炭素棒を加圧挿入し、正極から浸出した電解液でセパレータを潤滑させる。次いで合成樹脂性の封口板と炭素棒の接着面に封口シール剤を塗着し亜鉛缶開口部に配設後、亜鉛缶の底部に負極端子となる底板と底リングを配設する。続いて熱収縮チューブで全体を被覆する。次いで炭素棒及び樹脂製封口に当接するように正極端子板を配設後、外装缶全体をクリンプ封口して電池を作成する。

【実施例】

【0032】

以下、本発明に係る実施例を詳細に説明する。純度99.99質量%以上の亜鉛地金に鉛を添加せず、ビスマスまたはビスマスとストロンチウム、ビスマスとバリウム、ビスマスとマグネシウム、ビスマスとジルコニウムを所定量添加した電池用負極亜鉛材料を得た。なお、亜鉛地金には不可避的にppm単位の銅、鉄、カドミウムなどの不純物が含有される。この亜鉛材料を圧延後、板状に得られた材料から所定寸法の亜鉛ペレットを得た。亜鉛ペレットを加温しながら押出し成形し、厚さ0.35mmの有底円筒形の亜鉛缶を作製した。このとき押出し成形される材料の表面温度を測定横河電機（株）製デジタル放射温度計53004でレーザポインタを利用して測定した。作製後の亜鉛缶の出来具合を観察し、さらに顕微鏡にて表面状態、凹みやひび割れを観察した。さらに亜鉛缶の金属組織を観察しクラックの発生有無を調査した。次に得られた亜鉛缶を用いてR20型マンガン乾電池を作製した。以下これらの電池について、負極亜鉛材料の腐食試験、及び電池による評価の各試験を行った。

【0033】

(1) 負極亜鉛材料の腐食試験（耐蝕性調査）

押出し成形法で作製した亜鉛缶を10cm²切り出し腐食試験用試料（厚さ0.3mm、幅10.0mm、長さ50.0mm）とし、試料表面を#400, 600, 800, 1000, 1200の紙やすりで鏡面になるまで研磨し、脱脂、秤量後に予め準備した電池用電解液に浸漬した。45℃66時間後の試料重量減を腐食減量とした。試験に使用した電解液は2.5質量%の塩化亜鉛と2.0質量%の塩化アンモニウムからなる通常の電池用電解液に原子吸光光度計用標準液として市販されているニッケル、コバルト、銅を一定量電解液に外部標準添加し電解液中のニッケル、コバルト、銅の濃度が2.9ppm, 0.40ppm, 0.86ppmになるように調整した。また電解液中に存在する溶存酸素の影響を小さくする目的でアルゴンガスを用い10分間バブリング後、試験液とした。試料数6でその平均値腐食減量値を求めた。

【0034】

(2) 電池による評価

純度92%以上の電解二酸化マンガン（不純物としての銅0.0005質量%以下、鉄0.02質量%以下、鉛0.0005質量%以下）50質量部、灰分0.1質量%以下のアセチレンブラック9質量部、および酸化亜鉛をよく混合し、これにニッケル、コバルト、銅の濃度が2.9ppm, 0.40ppm, 0.86ppmになるように調整した電解液（これを用いた正極合剤を「正極合剤A」という）および前記不純物の10倍量にあたるニッケル、コバルト、銅の濃度が29.0ppm, 4.0ppm, 8.6ppmになるように調整した電解液（これを用いた正極合剤を「正極合剤B」という）、さらには不純物を外部標準添加しない電解液（これを用いた正極合剤を「正極合剤C」という）をそれぞれ49質量部加え、良く混合し3種類の均一な正極合剤を調整した。なお、この試験に使用した電解液は、2.6質量%の塩化亜鉛と、1.5質量%の塩化アンモニウムの混合物とした。

また、セパレータとして、電解液保持用の化工澱粉として架橋エーテル化コーンスター澱粉をクラフト紙に塗布したもの用意し、前述の負極亜鉛材料を用いてR20型マンガン乾電池を作製した。添付の図は作製したマンガン乾電池図であり、1は負極亜鉛缶、2はセパレータ、3は正極合剤、4は集電用炭素棒、5は封口体、6は正極端子板、7は負極端子板、8は絶縁チューブ、9は外装缶である。また4の炭素棒周辺と5の封口体の

接面にアスファルト系シール剤を塗布し、圧入された4の炭素と5の封口体の隙間からの酸素の侵入を遮断した。このように作製した電池を20℃±2℃の恒温室内に10日間貯蔵後さらに45℃で30日間恒温槽に貯蔵後、20℃±2℃の恒温室内で40Ω一日4時間の放電を実施し、1.1V時点での寿命性能を評価し、従来性能を100とした相対値を求めた。評価電池数は9個である。比較参照のため従来からの鉛が0.4質量%添加された負極亜鉛缶と鉛を添加せずインジウムを0.1%添加した負極亜鉛缶について同様に作製し同じ評価をした。

また鉛を添加せずインジウムを0.3%添加した負極亜鉛缶の作製を試みたが、その製作過程において、ひび・割れがひどく、評価用試料として使用できるものが得られなかつた。

【0035】

(実施例1～15、比較例1～4及び参照例1)

ビスマス、インジウム、マグネシウム、ジルコニウム、ストロンチウム、及びバリウムを、下記表1に示す量で配合した亜鉛を用いた負極活物質材料について、上記方法によつて耐食性試験を行つた。その結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

	ビスマス 添加量	添加成分 と添加量	腐食減量	腐食減量 不偏分散値
実施例1	0.10	-	3.8	0.0147
実施例2	0.20	-	2.4	0.0110
実施例3	0.30	-	2.0	0.00567
実施例4	0.40	-	1.6	0.00267
実施例5	0.50	-	1.3	0.00667
実施例6	0.70	-	1.1	0.00567
比較例1	-	-	12.0	1.10
比較例2	0.05	-	5.8	1.14
比較例3	1.00	-	1.1	0.00400
比較例4	-	In0.10	21.0	7.10
参照例1	-	Pb0.40	4.2	0.00187
実施例7	0.20	Mg0.0003	2.4	0.0107
実施例8	0.20	Mg0.001	2.5	0.00967
実施例9	0.20	Mg0.003	2.6	0.0107
実施例10	0.20	Zr0.001	2.3	0.00800
実施例11	0.20	Zr0.05	2.2	0.00800
実施例12	0.20	Sr0.001	2.8	0.0160
実施例13	0.20	Sr0.05	3.1	0.0107
実施例14	0.20	Ba0.001	3.0	0.0627
実施例15	0.20	Ba0.05	3.9	0.311

【0037】

その結果、本発明の実施例においては、腐食減量が、いずれも、3.9mg以下であり、これに対して、ビスマス等の元素を添加していない比較例1において腐食減量が12.0mgであり、本実施例においては耐腐食性が大幅に改善されていることが明らかとなつた。

【0038】

(実施例18～32、比較例6～15、参照例3)

亜鉛にビスマス、マグネシウム、あるいはジルコニウムを添加した材料を用いて、表2記載の温度条件で負極缶とした。得られた負極缶の缶底厚さ、及びクラック(割れ)の発生を調べた。その結果を表2に示す。

【0039】

【表2】

	ビスマス 添加量	添加元素 及び添加量	製缶時の 材料温度	缶底厚さ 平均値	缶底厚さ 不偏分散値	クラック発生 数
比較例 6	0.30	-	91	0.53	6.93E-4	0
実施例 18	0.30	-	118	0.50	0.267E-4	0
実施例 19	0.30	-	153	0.50	0.178E-4	0
実施例 20	0.30	-	211	0.50	0.278E-4	0
比較例 7	0.30	-	232	0.50	0.233E-4	1
比較例 8	0.30	Mg0.001	94	0.52	2.68E-4	0
実施例 21	0.30	Mg0.001	111	0.50	0.233E-4	0
実施例 22	0.30	Mg0.001	156	0.50	0.178E-4	0
実施例 23	0.30	Mg0.001	252	0.50	0.456E-4	0
比較例 9	0.30	Mg0.001	278	0.50	0.233E-4	2
比較例 10	0.30	Mg0.003	94	0.52	2.94E-4	0
実施例 24	0.30	Mg0.003	110	0.50	0.267E-4	0
実施例 25	0.30	Mg0.003	154	0.50	0.100E-4	0
実施例 26	0.30	Mg0.003	256	0.50	0.400E-4	0
比較例 11	0.30	Mg0.003	274	0.50	0.456E-4	2
比較例 12	0.30	Zr0.001	92	0.51	2.54E-4	0
実施例 27	0.30	Zr0.001	113	0.50	0.233E-4	0
実施例 28	0.30	Zr0.001	152	0.50	0.222E-4	0
実施例 29	0.30	Zr0.001	255	0.50	0.233E-4	0
比較例 13	0.30	Zr0.001	275	0.50	0.278E-4	3
比較例 14	0.30	Zr0.05	93	0.51	2.67E-4	0
実施例 30	0.30	Zr0.05	110	0.50	0.278E-4	0
実施例 31	0.30	Zr0.05	153	0.50	0.178E-4	0
実施例 32	0.30	Zr0.05	254	0.50	0.267E-4	0
比較例 15	0.30	Zr0.05	271	0.50	0.900E-4	4
参照例 3	-	Pb0.40	255	0.50	0.267E-4	0

【0040】

表2の結果に見られるように、本発明の実施例においては、缶底の厚さのばらつきもなく、また、クラック発生も見られず、優れた加工性を示すことが明らかとなった。

【0041】

(実施例33～43、比較例16～17、参照例4)

亜鉛にビスマス、インジウム、マグネシウム、ジルコニウム、ストロンチウム及びバリウムを下記表3に示す量で添加した負極活性物質材料の負極缶を用いて電池を作成し、前記方法により評価を行った。その結果を表3に示す。

【0042】

【表3】

正極合剤の種類	ビスマス添加量	添加成分と添加量	腐食試験量	腐食試験量 不偏分散値	寿命相対値	寿命相対値 不偏分散値
実施例33	C 0.01	-	8.9	0.754	100	1.42
実施例34	C 0.10	-	3.8	0.0147	100	0.0600
実施例35	C 0.20	-	2.4	0.0110	100	0.0553
実施例37	C 0.30	-	2.0	0.00567	100	0.0744
実施例38	C 0.40	-	1.6	0.00267	100	0.0936
実施例39	C 0.50	-	1.3	0.00667	100	0.0600
実施例40	C 0.70	-	1.1	0.00567	100	0.0800
比較例16	C -	-	12.0	1.10	99	2.55
比較例17	C -	-	In0.10	21.0	7.10	95
参照例4	C -	Pb0.40	4.2	0.00187	100	0.0886
実施例41	C 0.30	Mg0.003	2.0	0.00267	100	0.0675
実施例42	C 0.30	Zr0.05	2.0	0.00667	100	0.0675
実施例43	C 0.30	Zr0.001	1.9	0.00567	100	0.0611

【0043】

表3に示す結果から明らかのように、本実施例の電池に対して、ビスマスの添加を省略した比較例12及びインジウムのみを亜鉛に添加した比較例13と比べて超寿命であることが明らかとなった。また、本実施例の電池の寿命は、鉛を含有する亜鉛を用いた従来の電池と寿命において遜色がなかった。

【0044】

(実施例44～54、比較例18～19、参照例5)

亜鉛にビスマス、インジウム、マグネシウム、ジルコニウム、ストロンチウム及びバリウムを下記表4に示す量で添加した負極活性物質材料の負極缶を用い、正極合剤にニッケル2.9 ppm、コバルト0.40 ppm、及び銅0.86 ppmとなるように不純物を添加して電池を作成し、上記方法により寿命を評価した。その結果を表4に示す。

【0045】

【表4】

正極合剤の種類	ビスマス添加量	添加成分と添加量	腐食減量	腐食減量不偏分散値	寿命相対値	寿命相対値不偏分散値
比較例 18 A	-	-	12.0	1.10	69	21.0
実施例 44 A	0.01	-	8.9	0.754	90	30.8
実施例 45 A	0.10	-	3.8	0.0147	100	0.776
実施例 46 A	0.20	-	2.4	0.0110	101	0.138
実施例 47 A	0.30	-	2.0	0.00567	101	0.778
実施例 48 A	0.40	-	1.6	0.00267	101	0.482
実施例 49 A	0.50	-	1.3	0.00667	101	0.778
実施例 50 A	0.70	-	1.1	0.00567	102	0.147
比較例 19 A	-	In0.10	21.0	7.10	66	63.8
参照例 5 A	-	Pb0.40	4.2	0.00187	100	0.261
実施例 51 A	0.30	Mg0.003	2.0	0.00267	101	0.485
実施例 52 A	0.30	Zr0.05	2.0	0.00667	100	2.26
実施例 53 A	0.30	Sr0.005	2.3	0.011	101	3.11
実施例 54 A	0.30	Ba0.05	3.7	0.126	100	6.75

【0046】

表4の結果から明らかなように、本実施例の電池においては、鉛添加亜鉛を用いた参考例6と遜色のない寿命を示し、比較例よりも長寿命であった。

【0047】

(実施例55～61、比較例20～23、参考例6)

亜鉛にビスマス、インジウム、マグネシウム、ジルコニウム、ストロンチウム及びバリウムを下記表4に示す量で添加した負極活性物質材料の負極缶を用い、正極合剤にニッケル29.0 ppm、コバルト4.0 ppm、及び銅8.6 ppmとなるように不純物を添加して電池を作成し、上記方法により寿命を評価した。その結果を表5に示す。

【0048】

【表5】

正極合剤の種類	ビスマス添加量	添加成分と添加量	腐食減量	腐食減量不偏分散値	寿命相対値	寿命相対値不偏分散値
比較例 20	B	0.01	-	8.9 0.0754	78	64.7
比較例 21	B	0.10	-	3.8 0.0147	100	3.28
実施例 55	B	0.20	-	2.4 0.0110	102	2.25
実施例 56	B	0.30	-	2.0 0.00567	101	0.944
実施例 57	B	0.40	-	1.6 0.00267	101	1.36
実施例 58	B	0.50	-	1.3 0.00667	101	0.75
実施例 59	B	0.70	-	1.1 0.00567	102	0.500
参照例 6	B	-	Pb0.40	4.2 0.00187	100	6.00
実施例 60	B	0.30	Mg0.003	2.0 0.00267	102	2.50
実施例 61	B	0.20	Zr0.05	2.2 0.00800	102	2.78
比較例 22	B	0.30	Sr0.05	2.5 0.00227	98	6.78
比較例 23	B	0.20	Ba0.05	3.9 0.311	82	69.0

【0049】

表5の結果から明らかなように、本実施例の電池においては、鉛添加亜鉛を用いた参照例6と遜色のない寿命を示し、比較例よりも長寿命であった。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】本発明を適用することができるマンガン乾電池の概略断面図である。

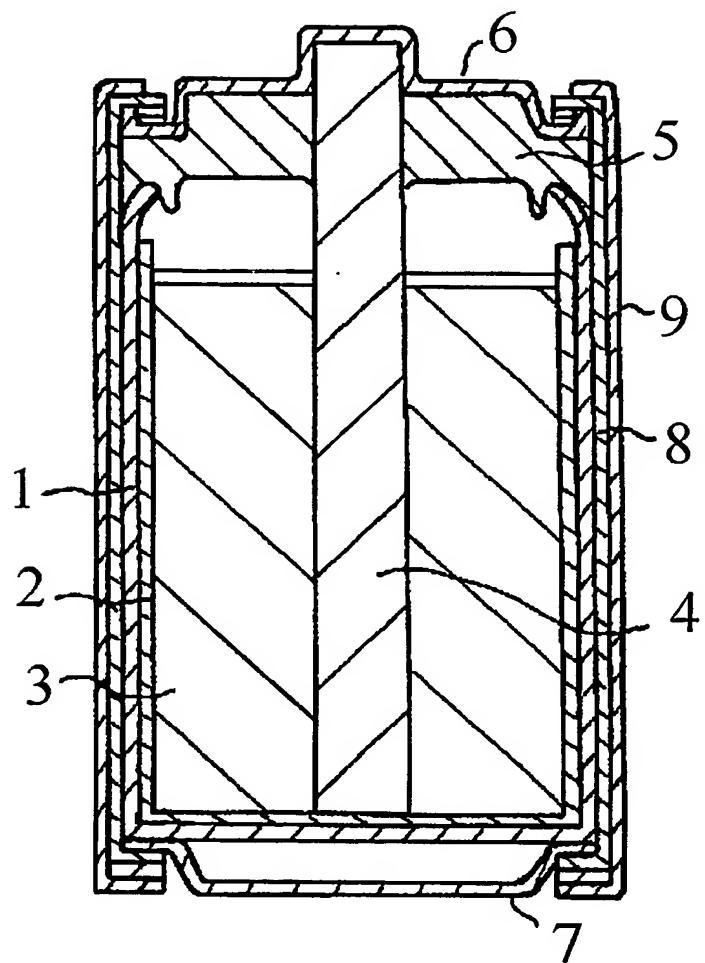
【符号の説明】

【0051】

- 1 … 負極亜鉛缶
- 2 … セパレータ
- 3 … 正極合剤

- 4 …集電用炭素棒
- 5 …封口体
- 6 …正極端子板
- 7 …負極端子板
- 8 …絶縁チューブ
- 9 …外装缶

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 本発明は、加工性及び耐腐食性の改善された信頼性の高い実用的な負極活物質材料およびマンガン乾電池を提供することを目的としている。

【解決手段】 実質的に鉛を含有しない亜鉛を主成分とする電池用負極活物質であって、ニッケル2.9 ppm, コバルト0.40 ppm, 銅0.86 ppmの濃度で含有する電池用電解液に、面積が 10 cm^2 である前記電池用負極活物質を、45℃で66時間の間、恒温水槽内に静置した後の腐食減量が3.8 mg以下である材料を負極缶材料として用いる。前記電池用負極活物質は、亜鉛を主成分とし、これにピスマスを0.01質量%以上0.7質量%以下の割合で添加配合したものであることが望ましい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-379003
受付番号	50301849798
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年11月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年11月 7日
-------	-------------

特願 2003-379003

出願人履歴情報

識別番号 [000003539]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都品川区南品川3丁目4番10号

氏名 東芝電池株式会社